

2/4

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-291814

(43)公開日 平成10年 (1998) 11月4日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02 1 0 1 Z
// B 0 1 J 19/12		B 0 1 J 19/12 B

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平9-103063	(71)出願人	000006792 理化学研究所 埼玉県和光市広沢2番1号
(22)出願日	平成9年 (1997) 4月21日	(72)発明者	大山 俊之 埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所内
		(72)発明者	武内 一夫 埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所内
		(72)発明者	大澤 秀一 埼玉県朝霞市栄町1-4-43 みよしのハイムII-202
		(74)代理人	弁理士 塩澤 寿夫 (外2名)

(54)【発明の名称】 フラーレン類の合成方法

(57)【要約】

【課題】 種々の炭素源を用いることが可能で、増感剤を使用する必要がなく、かつ異核種を含まないフラーレンを得ることができるフラーレン類の合成方法を提供すること。

【解決手段】 気体状の炭化水素化合物にレーザー光を照射してブレイクダウン反応を起こさせることによりフラーレン類を生成させるフラーレン類の合成方法。

FP 03-0428- 00WC-TD
04. 4.20
SEARCH REPORT

【特許請求の範囲】

【請求項1】 気体状の炭化水素化合物にレーザー光を照射してブレイクダウン反応を起こさせることによりフラーレン類を生成させることを特徴とするフラーレン類の合成方法。

【請求項2】 炭化水素化合物が、芳香族炭化水素、飽和または不飽和脂肪族炭化水素、及び飽和または不飽和脂環式炭化水素からなる群から選ばれる1種または2種以上の化合物である請求項1記載の合成方法。

【請求項3】 レーザーがパルスYAGレーザー、エキシマレーザー、パルスCO₂レーザーまたは銅蒸気レーザーである請求項1または2記載の合成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レーザーブレイクダウン反応を利用したフラーレン類の合成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 フラーレンは、C₆₀に代表されるサッカーボール様の炭素からなる中空の物質である。C₆₀以外にもC₇₀等の数種類が安定に存在するものとして知られている。さらにフラーレンは、その中空内部に例えば、金属を包接することも知られ、これら金属包接化合物は新たな特性を示す物質として注目されている。またフラーレンの薄膜は、非線形光学特性を有することも知られており、非線形光学素子としての利用も期待されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 フラーレンは炭素が燃焼するときに生成することが知られ、その製法としては主に、加熱フローガス中レーザー蒸発法、抵抗加熱法、アーク放電法がある。但し、大量生産という観点からは、効率が高いアーク放電法が用いられている。アーク放電法では、2本のグラファイト電極間にアーク放電を起こさせることにより、フラーレンを合成する。加熱フローガス中レーザー蒸発法及び抵抗加熱法においても原料はグラファイトである。グラファイト以外の原料を用いる方法として、ベンゼンと酸素の混合ガスを燃焼させる燃焼法やナフタレンを熱分解するナフタレンを熱分解法があるが、炭素源はベンゼンまたはナフタレンに限られている。

【0004】 ところで、本発明者は、フラーレン類の新たな合成方法として先にレーザー気相反応によるヘテロフラーレンの製造方法を提案した〔特開平6-80411号〕。この方法では、不飽和炭化水素からなる第1の原料と炭素原子以外の元素を含有する第2の原料とを含む混合ガスにレーザー光を照射して気相反応を誘起させることで、炭素以外の元素を異核種とするヘテロフラーレンを製造する。この方法においては、前記レーザー光を吸収して気相反応を誘起させることができる増感剤と

しての炭素原子以外の元素を含有する第2の原料が必須である。増感剤なしには気相反応は誘起されない。また、そのような増感剤は、例えば、ホウ素化合物であり、ホウ素化合物を増感剤として用いることで、ホウ素を異核種とするヘテロフラーレンが生成する。

【0005】 この方法では、増感剤としての炭素原子以外の元素を含有する第2の原料が必須であることから、異核種を含まないフラーレンの合成は難しい。即ち、上記レーザー気相反応では、増感剤を使用することなく、かつ異核種を含まないフラーレンを得ることは難しい。

【0006】 そこで本発明の目的は、種々の炭素源を用いることが可能で、増感剤を使用する必要がなく、かつ異核種を含まないフラーレンを得ることができるフラーレン類の合成方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、気体状の炭化水素化合物にレーザー光を照射してブレイクダウン反応を起こさせることによりフラーレン類を生成させることを特徴とするフラーレン類の合成方法に関する。

【0008】

【発明の実施の態様】 一般に、気体にレーザーのパルス光を照射した場合、レーザー光の単位面積当たりのエネルギー（フルエンス）が小さい場合には、レーザー光のエネルギーは気体にほとんど吸収されない。ところが、ある程度以上の強度のレーザー光を気体に照射すると、レーザー光の時間的及び空間的な高輝度のために、気体の誘電破壊（ガスブレイクダウン）が生じる。気体の誘電破壊により、気体の吸収波長に係わりなく、照射されたレーザーエネルギーのほとんどが吸収される。レーザーブレイクダウン法を用いて例えば、炭化ホウ素（B₄C）の微粒子を合成する方法が知られている〔特開平3-215309号〕。

【0009】 本発明の方法では、気相状態にある炭化水素化合物に、上記のような時間的及び空間的に高輝度のレーザー光を照射する。これにより、炭化水素化合物が吸収を示さない波長のレーザーであっても、炭化水素化合物に吸収され、気相状態の炭化水素化合物は、ブレイクダウン、即ち誘電破壊反応を起こす。その結果、フラーレン類が生成する。誘電破壊反応を起こす時間的及び空間的に高輝度のレーザー光とは、対象とする気体の種類やレーザーの波長等によっても変化するが、例えば、約10⁶～10⁹ W/cm²の範囲の強度のレーザー光である。

【0010】 原料として使用される炭化水素化合物には特に制限はない。少なくとも、レーザーに対する吸収の有無が原料としての適性を決めるファクターにはならないので、原料選択の自由度は高い。炭化水素化合物は、例えば、芳香族炭化水素、飽和または不飽和脂肪族炭化水素、及び飽和または不飽和脂環式炭化水素からなる群から選ばれる1種または2種以上の化合物であることが

できる。但し、目的生成物が水素を含まない炭素化合物（フラーレン）であるため、原料中の水素／炭素比は低い方が収率等の観点から好ましい。そのため、原料炭化水素化合物は、芳香族炭化水素、不飽和脂肪族炭化水素、及び不飽和脂環式炭化水素であることが好ましい。

【0011】芳香族炭化水素は、例えば、ベンゼンやその誘導体、ナフタレン等の多環式の芳香族炭化水素等も挙げられる。また不飽和脂肪族炭化水素としては、アセチレン、エチレン、プロペン、ブテン、ブタジエン、アレン等を挙げることができる。不飽和脂環式炭化水素としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン等を挙げることができる。

【0012】レーザーとしては、ブレイクダウンを生じるものであれば、光源、波長等の条件には特に制限はない。レーザーとしては、例えば、パルスYAGレーザー、エキシマレーザー、パルスCO₂レーザーまたは銅蒸気レーザー等を挙げることができる。

【0013】本発明の方法は、例えば、図1に示す装置を用いて実施することができる。図中、1はガラス製の反応容器を示し、反応容器1の上部には、反応容器1内部にガスを導入するための導入管2が設けられ、導入管2と反応容器1の間には、コック3が介在する。また、反応容器1の側部には、KBr等からなるレーザー光の入射窓が設けられている。5はレーザー光源であり、レーザー光源5の出力窓6から照射されるレーザー光7は、BaF₂等からなるレンズ8で反応容器1内部の気体に集光される。レーザー光源5は、上記のようにパルスYAGレーザー等の各種レーザーから選択することができる。

【0014】本発明の方法では、ブレイクダウン反応を起こさせるためには、単位面積及び単位時間当たり一定以上の強度のレーザー光を照射する必要がある。そこで、レーザー光源の強度を決定する上では、この点を考慮するとともに、レーザー光を気体原料に集光するために、上記のように凸レンズ8を用いる。本発明の方法は、室温で行うことが出来るとともに、原料の蒸気圧等を考慮して、室温以下の温度また昇温下で実施することもできる。また、反応完結に必要な時間は、原料の種類、レーザーの種類や強度等により適宜決定できる。通常は60分間程度である。

【0015】本発明の方法によれば、実施例で示すマススペクトルからも分かるように、C₆₀のみではなく高次のフラーレン（例えば、C₇₀やC₈₄等）も併せて合成することができる。特にC₆₀に対する高次フラーレンの生

成比率が高いという特徴を有する。生成物は、公知の方法により適宜分離精製することで、目的とするフラーレンを得ることができる。

【0016】

【発明の効果】本発明によれば、種々の炭素源を用い、増感剤を使用することなく、異核種を含まないフラーレンを得ることができるフラーレン類の合成方法を提供することができる。

【0017】

10 【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに説明する。

実施例1

図1に示す装置において、3リットルの反応容器1に50 Torrのベンゼン蒸気を充填し、室温で、レーザー光源5としてパルスNd:YAGレーザー（1064 nm、1 J/pulse 10 Hz）を用いて、レーザー光を照射した（レーザー光強度4×10⁷ W/cm²）。レーザー光を照射するとブレイクダウン反応が生じたことを示す、光と音が生じた。反応終了後、生成物を回収した。生成物のマススペクトルを図2に示す。C₆₀に相当するm/z 720を始め、C₇₀、C₈₄等の高次フラーレンに相当するm/zにピークが見られた。さらに液体クロマトグラフィーにより生成物を確認した結果、そのリテンションタイムから、C₆₀及びC₇₀の存在が確認された。

【0018】参考例

ベンゼン（C₆H₆）の代わりに、C₆D₆または¹³C₆H₆を用いた以外は実施例1と同様の条件でブレイクダウン反応を行った。生成物のマススペクトルを図3（原料C₆D₆）及び図4（原料¹³C₆H₆）に示す。図3の結果は図2の結果と実質的に同一であり、本発明の方法による生成物が水素を含まない化合物であることを示唆した。また、図4の結果では、¹³C フラーレンの質量数と一致するピークが得られた。これらの結果は、何れも、本発明の方法におけるブレイクダウン反応の生成物が炭素のみからなるフラーレンであることを示すものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のレーザーブレイクダウン反応に用いる装置の説明図。

40 【図2】 実施例1の生成物のマススペクトル。

【図3】 参考例の生成物のマススペクトル（原料C₆D₆）。

【図4】 参考例の生成物のマススペクトル（原料¹³C₆H₆）。

A schematic diagram of a laser resonator. It features a rectangular active medium (5) on the left, connected to a lens (7) and a mirror (4). These components are part of a spherical resonator (1). A control unit (2) is connected to the resonator via a cable (3).

イオン強度

8000
6000
4000
2000
0

500 1000 1500 2000 2500 m/e

C_6H_6 のブレイクダウンによる生成物のマススペクトル

イオン強度

C_{2m} 719.9, 839.9, C_{2n} 832.5, C_{2n} 933.5

800 1000 1200 1400 1600 m/z

C_2D_6 のブレイクダウンによる生成物のマススペクトル

$^{13}\text{C}_5\text{H}_8$ のブレイクダランによる生成物のマススペクトル